

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS**

DÉBORA HAUTSCH WILLIG

INGRID SCHULTZ LOPES

**TRATAMENTO DE AZOCORANTES POR PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITÂNIO IMOBILIZADO EM
PÉROLAS DE QUITOSANA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2011

DÉBORA HAUTSCH WILLIG

INGRID SCHULTZ LOPES

**TRATAMENTO DE AZOCORANTES POR PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITÂNIO IMOBILIZADO EM
PÉROLAS DE QUITOSANA**

Projeto apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais do Departamento de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Prof. Alessandro Feitosa Machado.

Co-Orientadora: Prof.^a Kely Viviane de Souza.

CURITIBA

2011

TERMO DE APROVAÇÃO

**DÉBORA HAUTSCH WILLIG
INGRID SCHULTZ LOPES**

TRATAMENTO DE AZOCORANTES POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITÂNIO IMOBILIZADO EM PÉROLAS DE QUITOSANA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADO** pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF. MS. MARCUS VINÍCIUS DE LIZ
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Membro 2 – PROF^a. DR^a. ADRIANE MARTINS DE FREITAS
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Orientador – PROF. DR. ALESSANDRO FEITOSA MACHADO
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento **Acadêmico de Química e Biologia**

Co-orientadora – PROF^a. KELY VIVIANE DE SOUZA

Coordenadora de Curso – PROF^a. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA

Curitiba, 25 de novembro de 2011.

Agradecimento Débora

Eu agradeço a Deus, que mostrou novos caminhos, eu não estaria aqui se não fosse pela vontade Dele.

Ao Joel Eduardo Matschinske Köster, que estava comigo desde o dia do vestibular me levando e me esperando fazer a prova e que me deu a notícia da aprovação e hoje está comigo. Grande amor da minha vida.

A minha família que esteve comigo nesses anos de estudo, me incentivando e me dando todo o suporte para concluir mais esta etapa da minha vida.

As pessoas queridas que não podem ver a felicidade desse momento e estariam felizes por mim: minha tia Maria e meu avô Johann, que hoje não estão comigo, mas guardo com carinho.

A minha amiga/colega/dupla de TCC Ingrid que esteve comigo nesse projeto, que esteve comigo finais de semanas e feriados.

Ao orientador Alessandro por o todo tempo dedicado.

Aos meus amigos queridos da UFPR e da UTFPR que me suportaram nesses anos de faculdade, que me deram apoio, amizade, carinho e compreensão.

Aos amigos da igreja, que incentivaram sempre a minha caminhada, e pela felicidade que eu tenho em tê-los em minha vida.

A todos muito abrigada.

Agradecimento Ingrid

Agradeço à Deus, meu refúgio e força, pela presença constante e por mais esta vitória.

Aos meus pais que me deram toda a estrutura para que me torna-se a pessoa que sou hoje. Em especial à minha mãe pela inteira dedicação e por muitas vezes ter deixado de lado seus sonhos para acreditar nos meus. Obrigada pela confiança e pelo amor em mim depositados.

Ao meu avô Albino Schultz, que apesar do pouco estudo me presenteou com dois grandes e essenciais conhecimentos: perseverança e valorização da vida. E sei que onde estiver, estará muito feliz com a minha conquista.

Aos meus amigos, que sempre me deram palavras de ânimo e torceram por mim. Em especial à minha amiga e dupla Débora pelos trabalhosos finais de semanas e feriados compartilhados para a conclusão de mais uma etapa de nossas vidas.

Ao orientador Alessandro Feitosa Machado, pela dedicação em suas orientações prestadas na elaboração deste trabalho, nos incentivando e colaborando no desenvolvimento de nossas idéias.

Aos demais professores, pelo carinho, apoio e preciosos ensinamentos. Agradeço, sinceramente, pela contribuição de cada um de vocês nesse trabalho e em minha vida.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse concluído com sucesso.

*Faze-me, Senhor, conhecer
os teus caminhos
ensina-me as tuas veredas
Guia-me na tua verdade e ensina-me,
pois tu és Deus da minha salvação,
em quem eu espero todo o dia.
Salmo 25. 4-5.*

Resumo

WILLIG, D. H.; LOPES, I. S. Tratamento de Azocorantes por Processo Oxidativo Avançado Utilizando Dióxido de Titânio imobilizado em Pérolas de Quitosana. 2011. 63f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Processos Ambientais) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

O setor têxtil, um dos principais pólos industriais do Brasil, caracteriza-se pelo grande volume de efluente gerado, sendo este de forte coloração. Os azocorantes, quando lançados em corpos aquáticos receptores, alteram os processos fotossintéticos de rios e lagos devido à presença de compostos recalcitrantes associados à toxicidade crônica e aguda. Dentre os tratamentos mais comumente utilizados para a remoção de cor, a fotocatalise heterogênea via combinação de dióxido de titânio (TiO_2) e luz UV recebe maior destaque por ser um processo oxidativo avançado promissor na mineralização de compostos orgânicos encontrados em água e esgoto. Devido às limitações do uso em suspensões do semicondutor TiO_2 o presente trabalho tem por objetivo principal avaliar a potencialidade da fotocatalise heterogênea usando o TiO_2 imobilizado em esferas de quitosana para a degradação de um efluente simulado contendo uma mistura de três azocorantes. Os resultados demonstram uma eficiência de remoção da cor de, no máximo, 24%, onde se faz necessária a presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como agente oxidante para a total descoloração do efluente têxtil.

Palavras-chave: azocorantes, fotocatalise heterogênea, dióxido de titânio, quitosana.

Abstract

WILLIG, D. H.; LOPES, I. S. Treatment of Azo Dyes by advanced oxidation processes using titanium dioxide immobilized on chitosan Pearls. 2011. 63f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Processos Ambientais) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

The textile sector, one of the major industrial centers of Brazil, is characterized by the large volume of effluent generated and its strong color. When azodyes are released in water, it alters the photosynthetic process of rivers and lakes due to the presence of recalcitrant compounds associated with acute and chronic toxicity. Among the most commonly used treatments for the color removal, the heterogeneous photocatalysis by combination of titanium dioxide (TiO₂) and UV light stands out because it is a promising advanced oxidation process in the mineralization of organic compounds found in water and sewer. Due to limitations of use in the semiconductor TiO₂ suspensions, the present study evaluates the potential of heterogeneous photocatalysis using immobilized TiO₂ on chitosan beads for the degradation of simulated wastewater, containing three azodyes. The results show a removal of color efficiency up to 24% which demands hydrogen peroxide (H₂O₂) presence, as an oxidizing agent for textile effluent total discoloration.

Keywords: azodyes, heterogeneous photocatalysis, titanium dioxide, chitosan.

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Exemplo de um grupo cromóforo de um Azocorante | 19 |
| Figura 2 - Exemplos de radicais ligados aos agrupamentos amina | 20 |
| Figura 3 - Esquema representativo da partícula de um semiconductor | 27 |
| Figura 4 - Estrutura Química da Quitina | 30 |
| Figura 5 - Estrutura Química da Quitosana | 31 |
| Figura 6 - Quitosana Solubilizada | 33 |
| Figura 7 - Preparação das Pérolas..... | 34 |
| Figura 8 - Reticulação das Esferas | 35 |
| Figura 9 - Estrutura Química Amarelo Remazol..... | 35 |
| Figura 10 - Estrutura Química Azul Remazol | 36 |
| Figura 11 - Estrutura Química Vermelho Remazol..... | 36 |
| Figura 12 - Preparo do Reator..... | 36 |
| Figura 13 - Aspecto das Esferas após gotejamento | 39 |
| Figura 14 - Ligações cruzadas entre o grupo amina do polímero e o grupo aldeído do agente reticulante | 31 |
| Figura 15 - Pérolas após Reticulação | 41 |
| Figura 16 - Corante após 30 minutos de análise, com 1 grama de pérola, concentração 5,0 g TiO ₂ , sem a adição de peróxido de hidrogênio. | 42 |
| Figura 17 - Acompanhamento espectrofotométrico de degradação da amostra utilizando 1 grama de pérola, concentração 5,0 g TiO ₂ , sem a adição de peróxido de hidrogênio | 42 |
| Figura 18 - Pérolas após o ensaio..... | 43 |
| Figura 19 - Alíquotas da corrida de degradação da amostra utilizando 3 gramas de pérola, concentração 5,0 g TiO ₂ , sem a adição de peróxido de hidrogênio..... | 45 |

| | |
|--|----|
| Figura 20 - Alíquotas da corrida de degradação da amostra utilizando 1 grama de pérola, concentração 0,5 g TiO ₂ , com a adição de 50 µl peróxido de hidrogênio..... | 46 |
| Figura 21 - Acompanhamento espectrofotométrico de degradação da amostra utilizando 1 grama de pérola, concentração 0,5 g TiO ₂ , com a adição de 50 µl de peróxido de hidrogênio..... | 47 |
| Figura 22 - Comparativo das degradações com uso dos seguintes volumes 20, 30, e 50 µL após 30 minutos de corrida, utilizando 0,5 g TiO ₂ | 47 |
| Figura 23 - Alíquotas da corrida de degradação da amostra utilizando 3 gramas de pérola, concentração 5,0 g TiO ₂ , com a adição de 30 µl peróxido de hidrogênio..... | 48 |
| Figura 24: Acompanhamento espectrofotométrico de descoloração da amostra utilizando 1 grama de pérola, sem TiO ₂ , e sem peróxido de hidrogênio..... | 49 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Perdas Mínimas de Corante durante o tingimento | 18 |
| Tabela 2 - Potencial Redox de alguns oxidantes | 24 |
| Tabela 3 - Classificação dos Processos Oxidativos Avançados | 25 |
| Tabela 4: Leituras do espectrofotômetro UV da amostra tratada 1 grama de pérola, concentração 5,0 g TiO ₂ , sem a adição de peróxido de hidrogênio..... | 42 |
| Tabela 5 - Leituras do espectrofotômetro UV da degradação da amostra utilizando 1 grama de pérola, concentração 20,0 g TiO ₂ , sem a adição de peróxido de hidrogênio..... | 43 |
| Tabela 6 - Leituras do espectrofotômetro UV da degradação da amostra utilizando 3 gramas de pérola, concentração 0,5 g TiO ₂ , sem a adição de peróxido de hidrogênio..... | 44 |
| Tabela 7 - Leituras do espectrofotômetro UV da degradação da amostra utilizando 3 gramas de pérola, concentração 1,0 g TiO ₂ , sem a adição de peróxido de hidrogênio..... | 44 |
| Tabela 8 - Leituras do espectrofotômetro UV da degradação da amostra utilizando 3 gramas de pérola, concentração 5,0 g TiO ₂ , sem a adição de peróxido de hidrogênio..... | 44 |
| Tabela 9 - Leituras do espectrofotômetro UV da degradação da amostra utilizando 1 grama de pérola, concentração 0,5 g TiO ₂ , com a adição de 50 µl peróxido de hidrogênio..... | 46 |
| Tabela 10 - Leituras do espectrofotômetro UV da degradação da amostra utilizando 3 grama de pérola, concentração 5,0 g TiO ₂ , com a adição de 30 µl peróxido de hidrogênio..... | 48 |
| Tabela 11 - Leituras do espectrofotômetro UV da degradação da amostra utilizando apenas a luz UV | 50 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| Resumo..... | 7 |
| Abstract..... | 8 |
| Lista de Figuras..... | 9 |
| Lista de Tabelas..... | 11 |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 15 |
| 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 17 |
| 2.1 A Indústria Têxtil..... | 17 |
| 2.2 1 Corantes..... | 19 |
| 2.3 Tecnologias Convencionais para o Tratamento de Efluentes..... | 22 |
| 2.4 Processos Oxidativos Avançados (POA's)..... | 24 |
| 2.4.1 Sistemas Homogêneos..... | 26 |
| 2.4.2 Sistemas Heterogêneos..... | 26 |
| 2.5 Dióxido de Titânio (TiO ₂)..... | 27 |
| 2.6 Quitina e Quitosana..... | 30 |
| 3.0 METODOLOGIA..... | 33 |
| 3.1 Preparação da pérolas de Quitosana..... | 33 |
| 3.1.1 Preparação da solução de Quitosana..... | 33 |
| 3.1.2 Imobilização do dióxido de titânio..... | 33 |
| 3.1.3 Preparação das pérolas de quitosana com TiO ₂ | 34 |
| 3.1.4 Preparação das pérolas de quitosana sem TiO ₂ | 34 |
| 3.1.5 Reticulação das esferas..... | 34 |
| 3.2 Preparo para os procedimentos..... | 35 |
| 3.2.1 Preparo da Solução de Corantes..... | 35 |
| 3.2.2 Processo de Degradação..... | 36 |
| 3.3 Tratamento de Azocorantes..... | 37 |
| 3.3.1 Condições do tratamento..... | 37 |

| | |
|---|----|
| 3.4 Controle Analítico | 37 |
| 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 39 |
| 4.1 Preparação das esferas de quitosana | 39 |
| 4.2 Reticulação das Esferas..... | 40 |
| 4.3 Ensaio para a degradação do corante | 41 |
| 4.3.1 Variações na Concentração de TiO_2 | 41 |
| 4.3.2 Variação na Quantidade de Pérolas..... | 43 |
| 4.3.3 Utilização do Peróxido de Hidrogênio | 45 |
| 4.3.4 Adsorção de corante a pérola e fotólise. | 49 |
| 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 52 |
| 6 REFERÊNCIAS..... | 54 |

1 INTRODUÇÃO

Cerca de 360 milhões de km² da superfície da Terra são ocupados por água, o equivalente a dois terços do planeta. Porém, a disponibilidade de água salgada existente é muito superior à de água doce, aproximadamente 98%, o que compromete o uso deste recurso (MARENGO, 2008), uma vez que 75% do total de água doce no planeta estão congelados nas calotas polares, 10% estão em aquíferos, restando apenas 15% na forma líquida disponível (TUNDISE, 2003).

Existem múltiplos usos para a água, tais como o abastecimento público e industrial, produção de energia elétrica, pesca, navegação, irrigação agrícola, atividades de lazer e recreação (Caderno de Recursos Hídricos, 2005).

Para que ocorra desenvolvimento econômico, qualidade de vida das populações e sustentabilidade dos ciclos no planeta é essencial um suprimento adequado e de boa qualidade de água doce (TUNDISE, 2003). No entanto, atualmente, o desequilíbrio dos recursos hídricos, causado grande parte pelo lançamento direto dos esgotos domésticos e efluentes industriais no corpo receptor, tem como principais cúmplices o crescimento populacional desenfreado e conseqüente avanço da industrialização. (ESTEVES, 1998).

As indústrias, em geral, somam parcela significativa no aumento de poluentes presentes nos ecossistemas aquáticos devido ao intenso volume, composição variável e toxicidade de seus efluentes. (PERALTA-ZAMORA et al., 1997).

A contaminação de águas naturais é um dos grandes problemas enfrentados pela sociedade. Relacionado a isso está a indústria têxtil, a qual gera grandes quantidades de efluentes, e como consequência de um tratamento inadequado pode resultar em problemas de contaminação ambiental. (KUNZ et al., 2002).

O setor têxtil apresenta particularidades em relação aos efluentes devido ao uso de corantes oriundos da etapa de tingimento, que em recursos hídricos comprometem a qualidade de vida dos organismos vivos, pois a presença de substâncias tóxicas pode levar à formação de espécies carcinogênicas.

No processo de fixação do corante à fibra, são utilizadas reações químicas, que podem ocorrer em diferentes etapas da montagem e fixação. Porém

independente do processo utilizado, a etapa final realizada é a lavagem, que tem por finalidade retirar o excesso de corante original ou o corante hidrolisado que não se fixou a fibra. (GUARANTINI e ZANONI, 2000).

Vários métodos convencionais de tratamento baseados em processos físico-químicos tais como precipitação química, eletrocoagulação, carvão ativado são usados atualmente para obter a remoção de poluentes e descoloração de efluentes de tinturaria. Porém, têm apresentado baixa eficiência devido apenas a transferência da contaminação de uma fase para outra e não à total destruição dos poluentes. Os métodos biológicos também não têm se mostrado particularmente eficazes para o tratamento de efluentes coloridos, pois os corantes são absorvidos na biomassa sem serem realmente degradados (KHATAEE, PONS e ZAHRAA, 2009).

Dentre as tecnologias mais recentemente utilizadas para o tratamento de águas residuais oriundas do processo de tinturaria estão os processos fotocatalíticos, dentre eles a fotocatalise heterogênea, que envolve a radiação com luz ultravioleta e o uso de semicondutores sólidos, como o TiO_2 , na forma de pequenas partículas suspensas na solução. (LIMA; PERALTA-ZAMORA e SALES, 2002).

A escolha do dióxido de titânio como semicondutor para essas aplicações se deve ao fato de o mesmo apresentar as seguintes vantagens: não tóxico, baixo custo, abundante, resistividade a processos fotocorrosivos, promove a transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução em um semicondutor na região UV-A (*band gap*) e pode ser utilizado em temperatura ambiente. (BAIRD, 2002).

Porém, seu uso é limitado devido à dificuldade da sua recuperação e reuso, fazendo com que a sua imobilização em diferentes matrizes solucione esses problemas. Estudos utilizando quitosana, um polímero natural de caráter adsorvivo, têm se demonstrado muito promissores no que diz respeito à imobilização de semicondutores como o TiO_2 (LI.; SU.; TAN., 2007).

Este trabalho consiste em imobilizar o semicondutor dióxido de titânio em pérolas de quitosana avaliando as melhores condições físico-químicas para o tratamento de azo- corantes provenientes de indústria têxteis.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A Indústria Têxtil

O setor têxtil representa dois terços do total de mercado de tintas. Cerca de 10 a 15% dos corantes são liberados em águas residuais durante o processo de tingimento (ASAD et al, 2007), o qual é responsável por 10 a 40% do conjunto da poluição orgânica gerada por uma indústria de beneficiamento (MARTINS, 1997).

No Brasil, aproximadamente 4 toneladas de corantes utilizados pela indústria têxtil, o equivalente a 20% do consumo total, são descartados por ano como efluentes, sendo a etapa de tingimento a principal fonte desta perda. (DALLAGO, SMANIOTTO e OLIVEIRA, 2005)

As etapas de beneficiamento têxtil e os resíduos gerados variam conforme o desenvolvimento de novos processos e tecnologias e também de acordo com as cores e tecidos referentes à cada época do ano, gerando assim, diferentes despejos em cada operação. (HASSEMER e SENS, 2002)

Embora as diferenças tecnológicas entre as pequenas e grandes indústrias mereçam destaque, ambas apresentam a característica de uso intensivo de água e baixo aproveitamento dos insumos. (SOUZA e PERALTA-ZAMORA, 2005)

Os efluentes apresentam um grande número de reagentes, os quais são provenientes do processo de beneficiamento das fibras têxteis. São exemplos de reagentes: os corantes reativos, cuba de pigmentos, pequenas quantidades de corantes dispersos, goma, silicatos de sódio, estabilizadores orgânicos, cloreto e sulfato de sódio, ácido fórmico e oxálico, amaciantes, tensoativos diversos como umectantes, seqüestrantes, dispersantes e detergentes (BARCELLOS; SOUZA e SELKE, 2009).

As perdas são provenientes dos banhos não completamente esgotados e dos corantes não fixados as fibras, os quais após o tingimento saem por lavagem e rinçagem. A Tabela 1, Gros (1979) apud Martins (1997) apresenta valores de perdas mínimas observadas antes da etapa de rinçagem, os valores reais são superiores as estes.

Tabela 1. Perdas mínimas de corante durante o tingimento.

| Corantes | Perdas (parte não fixada) |
|---|----------------------------------|
| Ao enxofre (algodão) | 20% |
| Diretos (algodão) | 15 a 20 % |
| Azóicos – naftóis (algodão) | <5% |
| Reativos (algodão) | 20 a 25 % |
| Pigmentos (todas as fibras) | 1% |
| Metálicos (lãs e poliamidas) | <5% |
| Básicos (acrílico) | 2 a 3 % |
| Ácidos (lãs e poliamidas) | < 5% |
| Dispersos (plantosolúveis)/poliéster | <5% |

Fonte: Gros, 1979, apud Martins, 1997.

2.2 1 Corantes

Os corantes podem ser divididos em dois grandes grupos: orgânicos e inorgânicos, estes são subdivididos em compostos sintéticos e naturais. Os sintéticos correspondem a mais de 90% dos corantes empregados. Sendo que a indústria que mais consome é a têxtil, porém tem destaque as indústrias de artefatos de couro ou de papel, indústrias alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos (ALMEIDA, 2006).

A fixação do corante a fibra têxtil ocorre através de reações químicas, as quais envolvem as interações de ligação iônica, de hidrogênio, de van der Waals e covalentes. Os corantes podem ser classificados de acordo com a estrutura química ou pela forma que se fixam a fibra (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A molécula do corante apresenta duas partes principais: o grupo cromóforo e grupos auxiliares (KUNZ et al., 2002). O grupo cromóforo dá cor ao composto pela absorção de uma parte da energia radiante (azo, antraquinona, nitro) e os grupos auxiliares que propiciam sua afinidade pela fibra (ALMEIDA, 2006). A classe de corante mais importante e de maior aplicação comercial é a do azo, os quais são compostos aromáticos com um ou mais grupos aminas (FRANCISCON et al., 2009).

Um exemplo de uma estrutura química que pode caracterizar o grupo cromóforo de um azocorante encontra-se na Figura 1.

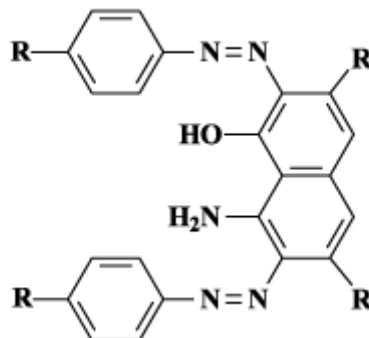


Figura 1: Exemplo de grupo cromóforo de um azocorante.
Fonte: Kunz et al, 2002.

Os azocorantes podem apresentar um ou mais agrupamentos azo ($-N=N-$), em sua grande maioria de um a três grupos, os quais estão ligados a radicais fenil e naftil (Figura 2), que geralmente são substituídos por algumas combinações de grupos funcionais. Como exemplo: amino ($-NH_2$), cloro ($-Cl$), hidróxi ($-OH$), metil ($-CH_3$), nitro ($-NO_2$), ácido sulfônico e sais de sódio ($-SO_3Na$) (SHAUL et al., 1986).

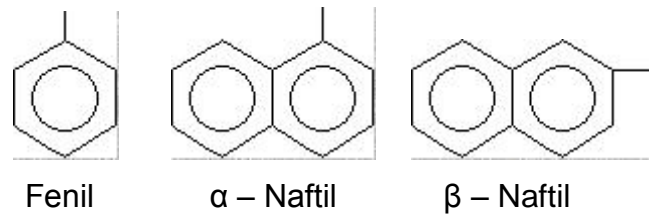


Figura 2: Exemplos de radicais ligados aos agrupamentos amina

Devido à presença da ligação $N=N$ os azocorantes que são sintetizados a partir de compostos aromáticos em solução aquosa não são básicos, pois esta ligação reduz a disponibilidade de pares desemparelhados de elétrons nos átomos de nitrogênio, então são reduzidos a hidrazinas e a aminas primárias, dessa forma podem funcionar como bons agentes oxidantes (USEPA, 2008 apud VENTURA, 2009).

Os azocorantes possuem versatilidade devido à diversidade de suas aplicações. Esses corantes são facilmente sintetizados, apresentam propriedades de fixação e permanência excelentes, e se comparados com corantes naturais possuem uma grande variedade de cores (GRIFFITHS, 1984). Porém possuem desvantagens por serem recalcitrantes aos processos de biodegradação e considerados xenobióticos. (FRANCISCON et al., 2009).

2.2.2 Toxicidade dos Azocorantes

Os riscos toxicológicos ao ser humano e ao ambiente dos corantes sintéticos estão relacionados com a estrutura, solubilidade, possíveis interações, rota metabólica, exposição, ingestão oral, sensibilização das vias respiratórias, sensibilização da pele, levando em conta avaliação da relação risco/custo/benefício (GUARATINI e ZANONI, 2000; VENTURA, 2009).

Evidências de estudos biocinéticos mostram que os azocorantes que são solúveis em água, quando ingeridos são metabolizados e excretados rapidamente pela microflora intestinal se comparados com compostos menos solúveis. Em relação aos insolúveis em água, estes podem sofrer biodegradação pelo fígado, formando conjugados solúveis, os quais seriam transportados para o intestino e então reduzidos por bactérias da flora normal. Então existe a possibilidade de que não apresente um potencial de bioacumulação do corante e nem de seus metabólitos. (Guaratini e Zanoni, 2000).

A preocupação são os riscos crônicos relacionados ao corante, devido se considerar que a biotransformação dos azocorantes pode formar compostos com potencialidade mutagênica como: aminas, benzidinas e outros intermediários (Guaratini e Zanoni, 2000).

Outro aspecto que deve ser considerado é o descarte desses compostos em ecossistemas aquáticos, em que a presença destes dificulta a penetração dos raios solares na água, resultando em alterações nos ciclos biológicos desta biota, afetando os processos de fotossíntese e a oxigenação do corpo d'água (KUNZ et al., 2002). Deve-se considerar que muitos compostos são resistentes ao tratamento biológico convencional, dessa forma são constantemente encontrados em estações de tratamento (SOUZA e PERALTA-ZAMORA, 2005) e também podem atingir reservatórios de água, sendo um risco à saúde humana (OLIVEIRA, 2010).

Estudos realizados a respeito da toxicidade dos azocorantes em mamíferos demonstraram que esses compostos são cancerígenos e capazes de comprometer principalmente o fígado e a bexiga urinária dos mesmos, além de serem

considerados mutagênicos. Devido a isso, o interesse em removê-los das águas naturais tem sido aprofundado. (XU et al, 2010).

2.3 Tecnologias Convencionais para o Tratamento de Efluentes

A indústria têxtil é um dos principais pólos industriais do Brasil e suas etapas de tingimento, estampagem e acabamento são caracterizadas por um grande volume de água utilizado e conseqüentemente pela geração intensiva de efluentes líquidos. (PÔRTO, 2002)

Devido á composição heterogênea e a presença de materiais tóxicos e recalitrantes desses efluentes, o tratamento desses resíduos é limitado por possuir tais particularidades: elevada quantidade de sólidos suspensos, pH variável, alta temperatura, grandes concentrações de DQO, presença de metais pesados e compostos orgânicos clorados, além da forte coloração, sendo esta a principal problemática ambiental associada ao efluente têxtil. (BELTRAME, 2000)

Os corantes reativos, mesmo que em reduzidas concentrações, ao serem lançados em corpos aquáticos podem comprometer a coloração natural dos rios e lagos além de provocar alterações na biota aquática, devido á presença de compostos resistentes á degradação biológica que podem estar associados á toxicidade crônica e aguda. (ALMEIDA, ASSALIN, ROSA e DURÁN, 2004)

Dentre os tratamentos mais comumente empregados para a remoção de cor dos efluentes têxteis estão os métodos físico-químicos que incluem as operações de coagulação, floculação, decantação e adsorção em carvão ativado. (BARRETO et al., 2011) No entanto, em virtude das características complexas e bio-resistentes dos compostos orgânicos, essas tecnologias não são destrutivas, pois apenas transferem o contaminante de fase causando poluição secundária. (CLAUSEN e TAKASHIMA, 2007)

Já os tratamentos de efluentes baseados em métodos biológicos, embora bastante utilizados graças ás características de baixo custo e possibilidade de tratar grandes volumes de resíduos, apresentam limitações em razão da dificuldade de controle de variáveis como o pH, concentração do poluente, composição do meio e estrutura química de compostos orgânicos. Estes fatores podem inibir a capacidade

de certos microrganismos em degradar o contaminante, principalmente os compostos organoclorados, dentre eles os fenólicos, que tendem a ser recalcitrantes. Além disso, os processos biológicos são pouco eficazes na remoção de cor, a qual interfere negativamente nos processos fotossintéticos naturais nos leitos dos rios principalmente nas imediações da descarga, uma vez que os corantes são resistentes à degradação biológica mesmo em tempos prolongados. (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002)

Devido aos impasses das tecnologias convencionais de tratamento de corantes reativos, a busca de tecnologias eficazes na remoção de cor desses compostos de estrutura química complexa tem sido amplamente discutida e aprofundada. O uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs) na descoloração de resíduos têxteis, os quais geralmente estão associados à presença de substâncias recalcitrantes, tem sido uma alternativa viável e promissora na mineralização de poluentes ambientais. (ARAÚJO; YOKOYAMA e TEIXEIRA, 2006)

2.4 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Estudos são feitos para buscar novas tecnologias, que sejam mais limpas, eficientes e com alto poder de destruição de poluentes, considerando o menor custo possível e também a qualidade do descarte líquido para atender às imposições legais, as quais estão mais rigorosas. Assim, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) estão sendo utilizados por serem um tratamento que não transfere a espécie contaminante de fase, mas que através de várias reações químicas degrada o contaminante à espécies não tóxicas (SOUZA, 2009).

Os POA's são eficientes formas de degradação para resíduos industriais contendo corantes, pois transformam compostos contaminantes, dentre eles os compostos orgânicos recalcitrantes, em CO_2 e H_2O em tempos reduzidos. (SOTTORIVA, 2002). Esses processos são limpos e não seletivos, e degradam compostos orgânicos na fase aquosa, em fase gasosa ou então adsorvidos em uma matriz sólida (SOUZA, 2010).

O principal agente oxidante dos POA's é o radical hidroxila. (PERALTA-ZAMORA et al., 1998). Este é um poderoso agente oxidante que, devido à sua elevada reatividade, reage com diversos compostos orgânicos retirando hidrogênios e formando radicais orgânicos. Seu potencial de oxidação é de 2,8 V, valor inferior apenas ao do flúor (3,03), outros potenciais podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2: Potencial Redox de alguns oxidantes.

| Espécie | Potencial Redox (V) |
|------------------------|---------------------|
| Flúor | 3,03 |
| Radical hidroxila | 2,80 |
| Oxigênio atômico | 2,42 |
| Ozônio | 2,07 |
| Peróxido de hidrogênio | 1,78 |
| Permanganato | 1,68 |
| Dióxido de cloro | 1,57 |
| Cloro | 1,36 |
| Iodo | 0,54 |

Fonte: Teixeira e Jardim, 2004.

Os radicais hidroxilas podem ser gerados através de reações químicas, como exemplos: oxidantes fortes (ozônio e peróxido de hidrogênio), semicondutores (dióxido de titânio e óxido de zinco) e irradiação ultravioleta (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Os POA's segundo Teixeira e Jardim, 2004, apresentam uma série de vantagens:

- Não transferem o poluente de fase e sim o mineralizam;
- Usados para compostos refratários e também para outros tratamentos;
- Os produtos refratários são transformados em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados em processos de pré e pós-tratamento;
- Apresenta forte poder oxidante e com uma cinética elevada;
- Na maioria dos casos não é necessário um pós-tratamento ou disposição final;
- Ao utilizar oxidante suficiente, ocorre a mineralização do contaminante e não gera subprodutos;
- As qualidades organolépticas da água tratada são melhoradas com o processo;
- Geralmente consomem menos energia, assim os custos são menores;
- O tratamento pode ser *in situ*.

Os POA's podem ser divididos em heterogêneos ou homogêneos com ou sem radiação ultravioleta, conforme tabela 3.

Tabela 3. Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.

| Sistema | Com Irradiação | Sem Irradiação |
|-------------|---|---|
| Homogêneo | O ₃ /H ₂ O ₂ /UV O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV Fe(II)/H ₂ O ₂ /UV Feixe de elétrons | O ₃ /H ₂ O ₂ Fe(II)/H ₂ O ₂ |
| Heterogêneo | Semicondutor/UV Semicondutor/H ₂ O ₂ Semicondutor/H ₂ O ₂ /UV | |

Fonte: Teixeira e Jardim, 2004, apud Flores, 2008.

2.4.1 Sistemas Homogêneos

Segundo Teixeira e Jardim, 2004, os sistemas homogêneos não apresentam catalisadores na forma sólida e a degradação dos poluentes ocorre por dois mecanismos: fotólise direta com ultravioleta (UV) e geração de radical hidroxila.

Na fotólise direta com ultravioleta a luz é a fonte de destruição do poluente. Esse processo tem uma eficiência mais baixa se comparado a processos com radicais hidroxila. Por isso estuda-se a contribuição da fotólise em outros processos como: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$. Um exemplo de aplicação apenas da fotólise é o da desinfecção da água, ao se irradiar em comprimentos de onda de 253,7.

Os radicais hidroxilas têm alto poder oxidante e vida curta, e são gerados na presença de oxidantes fortes (H_2O_2 e O_3), os quais podem ou não estar combinados com irradiação. Outras fontes seriam oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultra-som e plasma (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

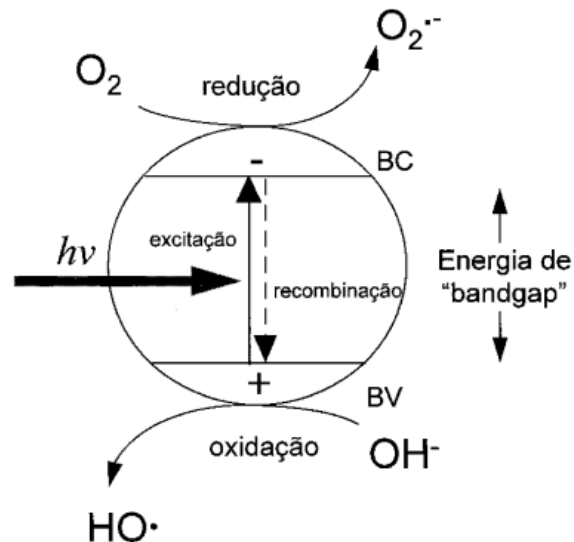
2.4.2 Sistemas Heterogêneos

O que diferencia os sistemas heterogêneos dos homogêneos é a presença de catalisadores semicondutores. São catalisadores por aumentarem a velocidade da reação, com o objetivo de atingir o equilíbrio químico, mas sem sofrer alterações químicas. E são semicondutores por apresentarem descontinuidade de energia entre as bandas, que em algumas condições os elétrons conseguem superá-las e então apresentar condutividade elétrica (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O princípio dos sistemas heterogêneos (Figura 3) envolve a ativação de um semicondutor por uma fonte de luz, podendo ser artificial ou solar, e apresenta bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC). A diferença de energia entre elas é denominada *band gap*.

A transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução ocorre quando o semicondutor absorve fótons com energia equivalente ou maior da energia de *band gap*. Desta forma é gerado um par elétron lacuna (e^-/h^*), esta pode participar de processos oxidativos enquanto o elétron pode ocasionar processos redutivos, porém, a principal via de reação ocorre com o radical hidroxila,

pois este surge da reação entre a lacuna e as moléculas de água ou os íons hidroxila, os quais anteriormente estavam adsorvidos na superfície do semicondutor. (GOUVÊA et. al, 2000).



BV: banda de valência; BC: banda de condução

Figura 3: Esquema representativo da partícula de um semicondutor
Fonte: Nogueira e Jardim, 1998.

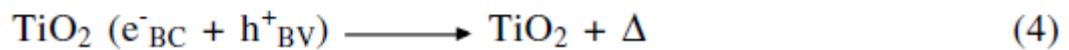
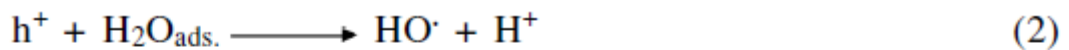
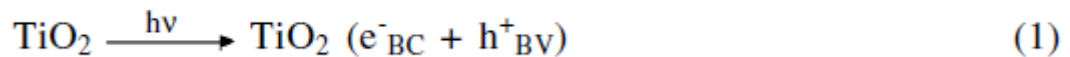
A fotocatalise heterogênea via combinação de TiO_2 e luz UV recebe maior destaque por ser considerada um dos processos avançados de oxidação promissora para a destruição de poluentes orgânicos encontrados em água e esgoto.

2.5 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O semicondutor mais comumente empregado nos processos fotocatalíticos heterogêneos é o dióxido de titânio (TiO_2) por atuar simultaneamente como agente oxidante e agente redutor, aumentando a eficiência do processo (BUTH, 2009).

Além disso, o TiO_2 é preferencialmente utilizado devido às suas particularidades, tais como: ser fotoativo, fotoestável, biologicamente e quimicamente inerte, pode utilizar luz visível ou UVA e por fim apresenta custo acessível. (GOUVÊA, 2000).

O semicondutor TiO_2 pode estar presente em três formas alotrópicas: anatase, rutilo, bruquita. Entre eles, a anatase é responsável por possuir a maior atividade fotocatalítica, seguida das formas alotrópicas rutilo e bruquita, a qual é a única que não apresenta esta atividade. O processo UV TiO_2 pode ocorrer de forma direta via lacuna (h^*) ou indireta via radical hidroxila, podendo formar oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e íon-radical superóxido (O_2^-), conforme equações abaixo (NOGUEIRA e JARDIM, 1998):



O uso do TiO_2 no processo de fotocatalise pode ser em suspensão ou imobilizado em diversas matrizes. Em suspensão, a transferência de massa entre o substrato e o fotocatalisador é facilitada, beneficiando seu uso. (PASCOAL *et al.*, 2007)

No entanto, a utilização de suspensões de TiO_2 é limitada devido à necessidade de sucessivas etapas de filtragem que consistem na eliminação de partículas e reuso do catalisador, as quais são experimentalmente trabalhosas e de alto custo. (CERVANTES, ZAIA e SANTANA, 2009) Esse processo pode ser eliminado ao imobilizar o semicondutor em um suporte sólido. São exemplos de suporte estudados: quartzo, sílica, diferentes tipos de vidro, cerâmica, carvão ativado, zeólitas, fibras de vidro e aço inoxidável (RAO *et al.*, 2003).

Segundo Ferreira e Daniel, 2004, a aplicação de fotocatalise heterogênea via dióxido de titânio imobilizado em placa de vidro apresentou eficiência na desinfecção de esgoto sanitário secundário.

A imobilização do TiO_2 em sílica, utilizando o processo sol-gel, tem sido bastante empregada com o objetivo de obtenção de materiais com maior área superficial, parâmetro este importante na atividade catalítica de sólidos. Segundo Bernardes et.al, 2011, a combinação $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ apresentou resultados satisfatórios na degradação do diuron, um pesticida moderadamente tóxico e persistente.

2.6 Quitina e Quitosana

A biomassa é uma fonte renovável de energia e fonte de matéria-prima industrial, sendo de grande interesse para os pesquisadores. A maior parte dessa biomassa provém da celulose, e em segundo lugar encontra-se a quitina (ANTONINO, 2007).

A quitina é um polissacarídeo e uma poliamina acetilada que apresenta cadeia linear formado por unidades de N-acetil-2-dioxi-D-glicopirranose, as quais são interligadas por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4) (Figura 4).

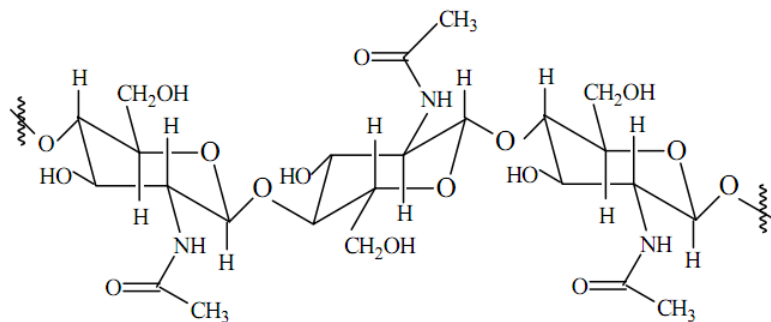


Figura 4: Estrutura Química da Quitina
Fonte: Souza, 2010.

Este polissacarídeo é biodegradável, insolúvel em água e em muitos solventes orgânicos, além de não ser tóxico. A sua despolimerização pode ser feita com ácidos minerais fortes, e é parcialmente solúvel em solução de dimetilacetamida com 5% de cloreto de lítio. Por estudos de difração de raios-X pode-se perceber que a fase cristalina da quitina pode ser ordenada em três formas: α , β e γ , a diferença entre elas está no arranjo das cadeias nas regiões cristalinas, conferindo a elas diferentes funções no organismo (ANTONINO, 2007).

A quitina é encontrada em exoesqueleto de crustáceos aquáticos, em exoesqueleto de insetos e na parede celular de leveduras e fungos (SOUZA, 2009). O uso da quitina é importante ambientalmente e economicamente, pois elimina resíduos da indústria pesqueira e também reduz o custo final da produção (ANTONINO, 2007).

A estrutura da quitosana (Figura 5) é linear de 2-amino-2-deoxi-D- unidades de glicopirranose unidas por β (1 \rightarrow 4) ligações glicosídicas (SAKKAYAWONG,

THIRAVETYAN e NAKBANPOTE, 2005). Este biopolímero é proveniente da desacetilação da quitina (MACÊDO et. al, 2004). A quitosana é não tóxica, hidrofílica, biocompatível, biodegradável e antibacteriana, devido a isso é utilizada nas áreas biomédica, alimentos, cosméticos e indústria têxtil.

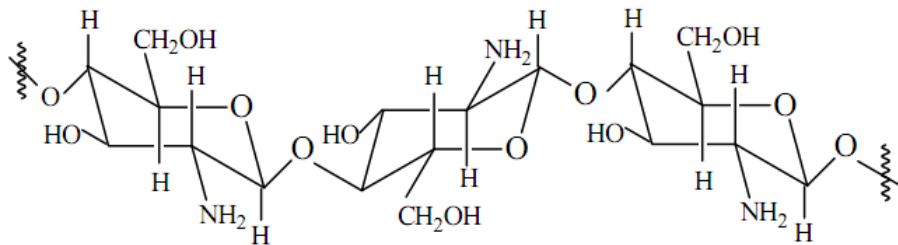


Figura 5: Estrutura Química da Quitosana.
Fonte: Souza, 2010.

A obtenção da quitosana é realizada em soluções alcalinas, com o objetivo de desacetilar a quitina, desta forma a reação transforma os grupamentos acetamido ($-NHCOCH_3$) da quitina em grupos amino ($-NH_2$), formando assim a quitosana (ANTONINI, 2007)

A quitina e a quitosana são consideradas biopolímeros distintos, o que as diferencia é o grau de desacetilação (GD), o qual depende da quantidade de monômeros desacetilados na cadeia. Quando o grau de desacetilação for superior a 40% o biopolímero é considerado quitosana. A quitosana comercial possui grau de desacetilação entre 70% e 95% (SOUZA, 2010).

Os grupamentos amino aumentam a capacidade de absorção da quitosana em relação à quitina, pois esta apresenta pouca porcentagem de grupos amino. A quitosana pode ser alterada por métodos físicos e químicos. A propriedade de sorção pode aumentar, ao se realizar modificações físicas, como a formação de gel que diminui a cristalinidade do sorvente e também envolve a expansão da rede de poros. Ao modificar quimicamente a quitosana aumenta a sorção de metais, pois proporciona estabilidade química do adsorvente em meio ácido, reduz a solubilidade na maioria dos minerais e ácidos orgânicos e aumenta a resistência a biodegradação química e microbiológica (NGAH, GHANI e KAMARI, 2005).

A presença de nitrogênio na estrutura dos azocorantes aumenta significativamente a capacidade de adsorção de semicondutores, tais como o dióxido de titânio, bem como a formação de radicais hidroxilas em radiação visível. (JANUS, CHOINA e MORAWSKI, 2009).

3.0 METODOLOGIA

3.1 Preparação da pérolas de Quitosana.

3.1.1 Preparação da solução de Quitosana

O procedimento de preparação da solução de quitosana e a formação das esferas foram realizados baseados no método descrito por Souza, 2009 onde 5g do polímero foram dissolvidas em 100 ml de solução aquosa de ácido acético 5% (m/v). A solução permaneceu em repouso por 24 horas a temperatura ambiente, com o objetivo de solubilizar totalmente a quitosana (Figura 6.



Figura 6: Quitosana Solubilizada.

3.1.2 Imobilização do dióxido de titânio

A imobilização do TiO_2 deve ser aplicada considerando os efeitos de fotodegeneração e de adsorção, ao escolher um maior efeito fotodegeneração deve-se considerar a máxima absorção da luz incidente para a excitação da superfície das partículas de TiO_2 .

Após solubilização completa da quitosana, foi adicionada à solução diferentes concentrações de TiO_2 . Sendo estas: 0,5, 1,0, 5,0 e 20,0 g de TiO_2 por litro de solução de quitosana. As soluções foram deixadas sob constante agitação por um período de 24 horas para dissolução do TiO_2 em toda a massa do polímero para posterior gotejamento e reticulação.

3.1.3 Preparação das pérolas de quitosana com TiO_2

Com uma bomba peristáltica gotejou-se a solução polimérica com TiO_2 sobre uma solução de NaOH (Figura 7), com concentração de 2 mol L^{-1} . As esferas, depois de formadas, ficaram em repouso 24 horas na solução de NaOH para uma completa precipitação. Em seguida foram lavadas até total neutralização da água de lavagem, sendo medido o pH com auxílio de um pHmetro.



Figura 7: Preparação das Pérolas

3.1.4 Preparação das pérolas de quitosana sem TiO_2

Com o objetivo de avaliar o comportamento das pérolas sem dióxido de titânio, foi utilizada a mesma metodologia, porém sem acréscimo do mesmo, seguida de reticulação.

3.1.5 Reticulação das esferas.

Para que a quitosana seja mais resistente e inerte é necessário bloquear os grupos amino com um agente bifuncional (BEPPU, ARRUDA e SANTAN, 1999). Então após neutralização as esferas foram deixadas sob agitação em solução de glutaraldeído 0,1% (v/v) por 24 horas para a sua reticulação (Figura 8). As esferas foram enxaguadas com água deionizada, e nesta mantidas para conservação.



Figura 8: Reticulação das Esferas

3.2 Preparo para os procedimentos

3.2.1 Preparo da Solução de Corantes

Os corantes utilizados foram: Amarelo Remazol (Figura 9), Azul Remazol (Figura 10) e Vermelho Remazol (Figura 11) misturados em quantidades de 50 mg cada e diluídas em 1 litro de água deionizada, resultando em uma coloração violeta, a qual foi armazenada em frasco âmbar para evitar fotólise entre os procedimentos.

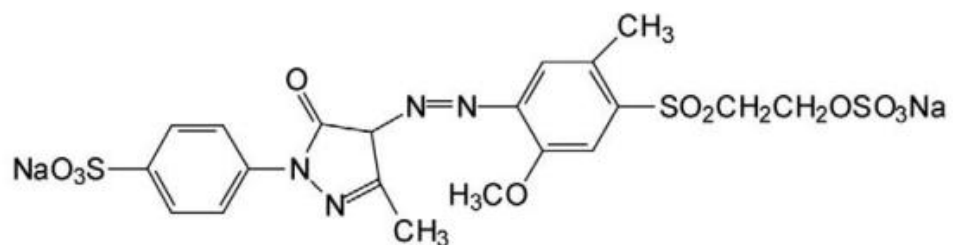


Figura 9: Estrutura Química Amarelo Remazol
Fonte: Macedo et al, 2006.

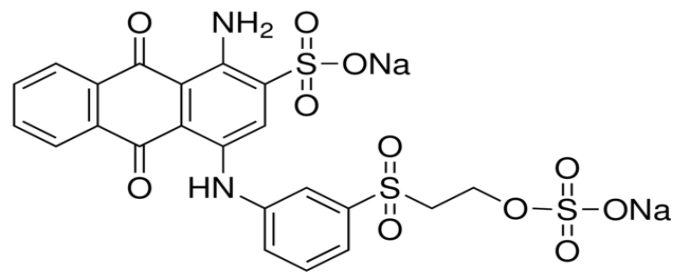


Figura 10: Estrutura Química Azul Remazol.
Fonte: Sigma-Aldrich, 2011.

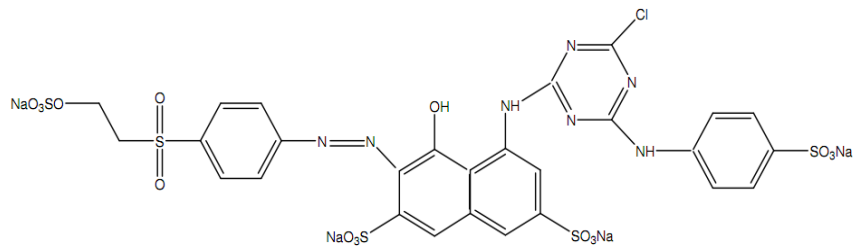


Figura 11: Estrutura Química Vermelho Remazol
Fonte: Ciccotti, 2010.

3.2.2 Processo de Degradação

O processo de degradação foi realizado em câmara escura, contendo um reator com capacidade de 250 ml, equipado com refrigeração por água e agitação magnética constante em todos os testes. A radiação ultravioleta foi induzida através de uma lâmpada de mercúrio (125 W), utilizando um bulbo de quartzo para proteção imerso na solução, conforme figura ilustrativa a seguir:

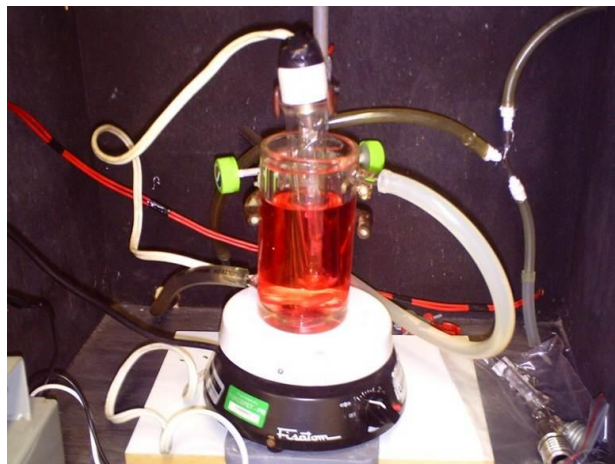


Figura 12: Preparo do Reator Fotoquímico Utilizado

3.3 Tratamento de Azocorantes.

3.3.1 Condições do tratamento

O volume da solução a ser tratada foi de 200 ml, com objetivo de não transbordar a solução após a imersão do bulbo na mesma.

Os testes de degradação foram realizados em períodos que variavam de 30 a 60 minutos, com remoção de alíquotas a cada 10 minutos.

Nos testes de degradação realizados utilizaram-se as seguintes concentrações de TiO₂: 0,5, 1,0, 5,0 e 20g, apenas em uma corrida foram utilizadas pérolas sem semicondutor.

As quantidades de Quitosana com o semicondutor utilizadas foram de aproximadamente 1g e 3g de esferas em diferentes concentrações de TiO₂. Em um dos testes não foram acrescentadas pérolas.

O peróxido de hidrogênio foi utilizado com o objetivo de verificar a influencia que este teria na descoloração da amostra. O H₂O₂ estava em solução aquosa estabilizado em 35 % (em peso). Houve variação do volume a ser adicionado a solução, sendo estes: 20µL, 30µL e 50 µL.

3.4 Controle Analítico

As amostras retiradas durante os ensaios foram analisadas em espectrofotômetro UV- Vis de varredura Varian Cary 50 Bio, monitorando a região compreendida entre 200 e 780 nm sendo dispostas em cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. As análises foram realizadas no Laboratório de Ensino e Pesquisa em Resíduos - LEPER do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR.

Com auxílio da Equação 1 é possível calcular a concentração do corante remanescente (SALGADO et al., 2009):

Equação 1: Calculo da concentração do corante remanescente

$$\frac{a_i}{a_0} \times 100$$

Onde: a_0 corresponde a área do gráfico da amostra no tempo zero, ou seja sem sofrer degradação (branco), e a_i representa os valores da área de cada alíquota retirada.

A eficiência da remoção de cor pode ser estimada a partir das absorvâncias conforme equação a seguir:

Equação 2: Cálculo da eficiência de descoloração.

$$\text{eficiência de descoloração (\%)} = \left(1 - \frac{a_i}{a_0}\right) \times 100$$

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Preparação das esferas de quitosana

Existem várias metodologias para obtenção das esferas de quitosana, como exemplos inversão de fases, spray-drying e coagulação. O método escolhido foi o da coagulação, por ser simples do ponto de vista operacional e prático, apresentando baixo custo e matérias de fácil acesso e manuseio (SOUZA, 2009).

Na etapa de gotejamento da solução polimérica com TiO_2 , a concentração de 2 mol/l, foi escolhida baseada nos resultados obtidos por Souza, 2010, nos quais observou-se que em concentrações inferiores a 2,0 mol/l as esferas não apresentavam resistência ou então não havia formação das mesmas, sendo considerada 2,0 mol/l a concentração ideal.

Em relação a concentração de TiO_2 , foram escolhidos os seguintes valores: 0,5, 1,0, 5,0 e 20,0 g, para avaliar a ação do semicondutor.

As pérolas não apresentaram o formato esférico esperado, e sim aspecto de gota (Figura 13).

A uniformidade e o formato esférico das partículas de quitosana são obtidos ajustando-se as seguintes variáveis: altura de queda das gotas, velocidade de agitação da bomba e a viscosidade da solução polimérica, que deverá ser superior à da solução do agente coagulante. Quando a partícula atinge a superfície da solução coagulante com densidade maior que a solução de quitosana, a gota altera seu formato esférico, obtendo uma geometria irregular (DIAS, QUEIROZ, NASCIMENTO e LIMA, 2008).



Figura 13: Aspecto das esferas após gotejamento.

4.2 Reticulação das Esferas

Conforme a metodologia utilizada as esferas após a formação foram reticuladas com glutaraldeído 0,1 % (v/v), o qual é um agente bifuncional e comumente utilizado em reticulações de proteínas através dos grupos aminos funcionais destas. Este agente reticulante é simples, de baixo custo, e pode ser utilizado com ligantes sensíveis a pH alcalino (BEPPU, ARRUDA e SANTANA, 1999).

Por possuir grupos funcionais reativos carbonílicos em sua estrutura o glutaraldeído forma com os grupos amino da quitosana um polímero com ligações cruzadas de estrutura tridimensional (Fávere, 1994 apud Souza, 2009). A ligação covalente formada entre os grupos é irreversível e resistente a extremos de pH e temperatura (BEPPU, ARRUDA e SANTANA, 1999). A representação esquemática das ligações cruzadas entre duas cadeias poliméricas da quitosana com glutaraldeído pode ser visualizada a seguir:

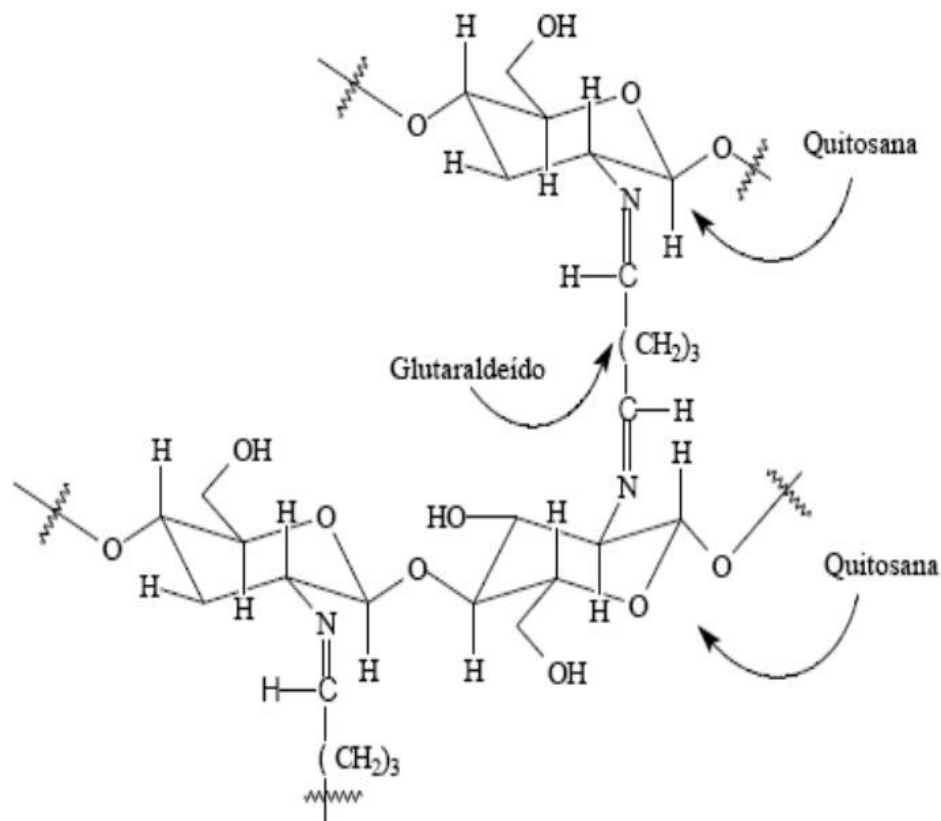


Figura 14: Ligações cruzadas entre o grupo amina do polímero e o grupo aldeído do agente reticulante.
Fonte: Souza, 2010.

Os aspectos finais das pérolas estão ilustrados a seguir:

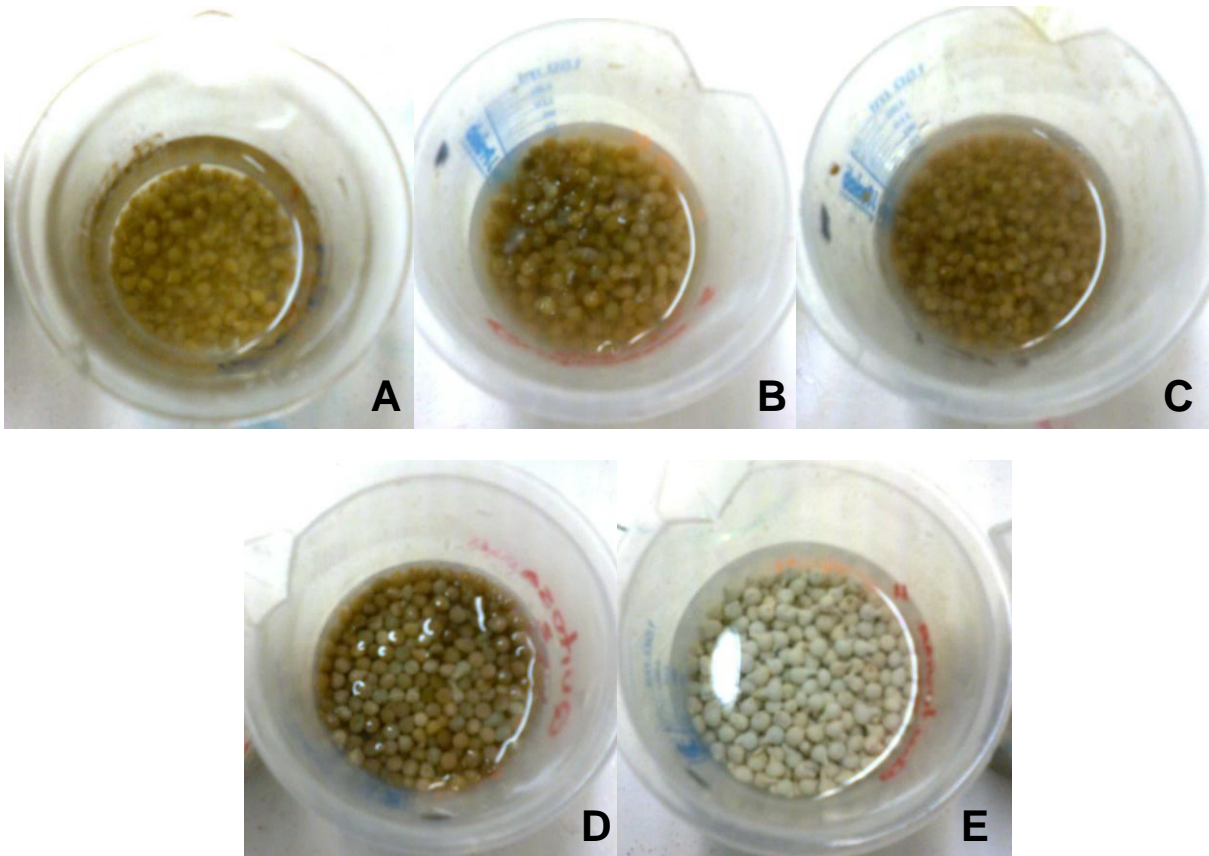


Figura 15: Pérolas após reticulação. **A:** Pérolas sem TiO_2 ; **B:** Pérolas com 0,5g TiO_2 ; **C:** Pérolas com 1,0 g TiO_2 ; **D:** Pérolas com 5,0 g TiO_2 ; **E:** Pérolas com 20,0 g TiO_2 .

4.3 Ensaio para a degradação do corante

4.3.1 Variações na Concentração de TiO_2 .

Os testes prosseguiram da seguinte forma: inicialmente foi utilizada 1 g de pérola com concentrações de 0,5, 1,0 e 5,0 g de TiO_2 , sem peróxido, a fim de verificar a ação das pérolas na degradação do corante. Porém os resultados obtidos não foram satisfatórios, tanto visualmente (Figura 16) quanto em análise espectrofotométrica (Figura 17). O teste com a concentração 5,0 g de TiO_2 apresentou melhores resultados, conforme exemplificado a seguir:

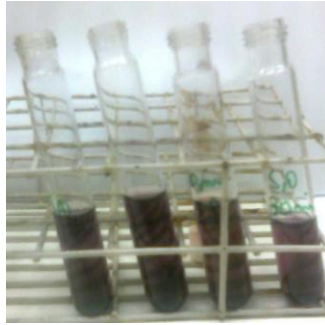


Figura 16: Corante após 30 minutos de análise, com 1 grama de pérola, concentração 5,0 g TiO₂, sem a adição de peróxido de hidrogênio. Da esquerda para a direita: amostra da solução (branco), amostra da solução após 10 min de análise, amostra da solução após 20 min de análise e amostra da solução após 30 min de análise.

Tabela 4: Leituras do espectrofotômetro UV-Vis da amostra tratada 1 grama de pérola, concentração 5,0 g TiO₂, sem a adição de peróxido de hidrogênio.

| Pérolas (g) | Concentração de TiO ₂ | Peróxido (μL) | Tempo | Área (200 a 780 nm) | A/A ₀ x 100 | Eficiência de remoção (%) |
|-------------|----------------------------------|---------------|--------|---------------------|------------------------|---------------------------|
| 1 | 5,0 | sem | zero | -399,128 | - | - |
| 1 | 5,0 | sem | 10 min | -384,211 | 96,263 | 3,747 |
| 1 | 5,0 | sem | 20 min | -372,541 | 93,346 | 6,664 |
| 1 | 5,0 | sem | 30 min | -364,555 | 91,343 | 8,667 |

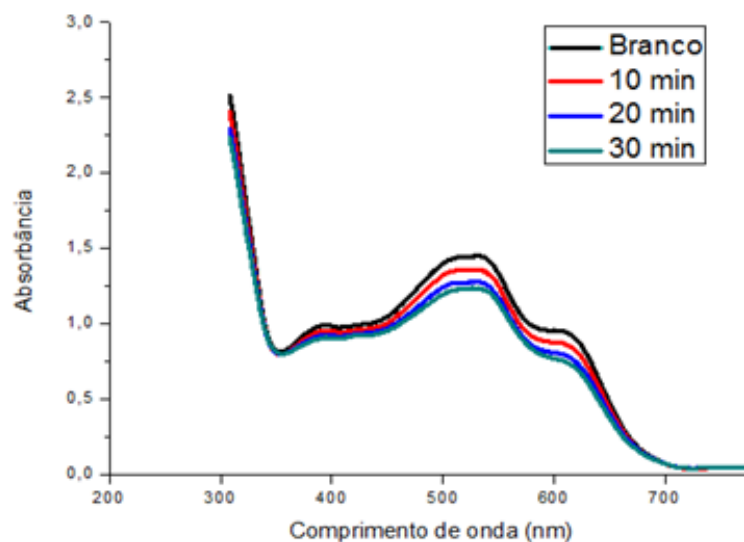


Figura 17: Acompanhamento espectrofotométrico de degradação da amostra utilizando 1 grama de pérola, concentração 5,0 g TiO₂, sem a adição de peróxido de hidrogênio.

As pérolas após os testes adquiriam uma coloração violeta, indicando a adsorção do corante a pérola (Figura 18). Esse fato ocorreu em todos os ensaios, independente das variáveis do processo.



Figura 18: Pérolas após o ensaio.

A capacidade em adsorver metais pesados e corantes faz da quitosana um adsorvente natural tão eficiente quanto o carvão ativado (LIMA, RIBEIRO e AIROLDI, 2006).

A partir dos resultados acima obtidos, uma corrida foi realizada para avaliar a degradação usando 20,0 g de TiO_2 , com o intuito de analisar se uma grande concentração do semicondutor traria resultados melhores (Tabela 5). A descoloração foi superior a concentração de 5,0 g, porém não a esperada.

Tabela 5: Leituras do espectrofotômetro UV-Vis da degradação da amostra utilizando 1 grama de pérola, concentração 20,0 g TiO_2 , sem a adição de peróxido de hidrogênio.

| Pérolas (g) | Concentração de TiO_2 | Peróxido (μL) | Tempo | Área (200 a 780 nm) | $A/A_0 \times 100$ | Eficiência de remoção (%) |
|-------------|--------------------------------|----------------------------|--------|---------------------|--------------------|---------------------------|
| 1 | 20 | sem | zero | -751,361 | - | - |
| 1 | 20 | sem | 10 min | -716,796 | 92,277 | 7,723 |
| 1 | 20 | sem | 20 min | -693,334 | 87,223 | 12,777 |
| 1 | 20 | sem | 30 min | -655,360 | 84,121 | 15,879 |

4.3.2 Variação na Quantidade de Pérolas

Com a finalidade de obter melhores resultados aumentou-se a quantidade de pérolas para 3g, seguindo os ensaios anteriores e sem a presença de peróxido. Esta

etapa apresentou melhores resultados, porém nas diferentes concentrações de TiO_2 não houveram alterações conforme as tabelas 6,7 e 8 a seguir:

Tabela 6: Leituras do espectrofotômetro UV-Vis da degradação da amostra utilizando 3 gramas de pérola, concentração 0,5 g TiO_2 , sem a adição de peróxido de hidrogênio.

| Pérolas (g) | Concentração de TiO_2 | Peróxido (μL) | Tempo | Área (200 a 780 nm) | $A/A_0 \times 100$ | Eficiência de remoção (%) |
|-------------|--------------------------------|----------------------------|--------|---------------------|--------------------|---------------------------|
| 3 | 0,5 | sem | zero | -442,923 | - | - |
| 3 | 0,5 | sem | 10 min | -401,784 | 90,711 | 9,299 |
| 3 | 0,5 | sem | 20 min | -376,683 | 85,043 | 14,967 |
| 3 | 0,5 | sem | 30 min | -356,892 | 80,585 | 19,425 |

Tabela 7: Leituras do espectrofotômetro UV-Vis da degradação da amostra utilizando 3 gramas de pérola, concentração 1,0 g TiO_2 , sem a adição de peróxido de hidrogênio.

| Pérolas (g) | Concentração de TiO_2 | Peróxido (μL) | Tempo | Área (200 a 780 nm) | $A/A_0 \times 100$ | Eficiência de remoção(%) |
|-------------|--------------------------------|----------------------------|--------|---------------------|--------------------|--------------------------|
| 3 | 1,0 | sem | zero | -435,906 | - | - |
| 3 | 1,0 | sem | 10 min | -401,965 | 92,213 | 7,797 |
| 3 | 1,0 | sem | 20 min | -375,761 | 86,201 | 13,809 |
| 3 | 1,0 | sem | 30 min | -360,205 | 82,631 | 17,379 |

Tabela 8: Leituras do espectrofotômetro UV-Vis da degradação da amostra utilizando 3 gramas de pérola, concentração 5,0 g TiO_2 , sem a adição de peróxido de hidrogênio.

| Pérolas (g) | Concentração de TiO_2 | Peróxido (μL) | Tempo | Área (200 a 780 nm) | $A/A_0 \times 100$ | Eficiência de remoção(%) |
|-------------|--------------------------------|----------------------------|--------|---------------------|--------------------|--------------------------|
| 3 | 5,0 | sem | zero | -440,883 | - | - |
| 3 | 5,0 | sem | 10 min | -399,689 | 90,663 | 9,347 |
| 3 | 5,0 | sem | 20 min | -380,918 | 86,403 | 13,607 |
| 3 | 5,0 | sem | 30 min | -362,516 | 82,255 | 7,755 |

Nessa etapa foi possível avaliar visualmente uma pequena alteração na coloração da amostra conforme exemplifica a figura 19:



Figura 19: Alíquotas da corrida de degradação da amostra utilizando 3 gramas de pérola, concentração 5,0 g TiO_2 , sem a adição de peróxido de hidrogênio. Da esquerda para a direita: amostra com a solução (branco), amostra com a solução após 10 min de análise, amostra com a solução após 20 min de análise, amostra com a solução após 30 min de análise.

4.3.3 Utilização do Peróxido de Hidrogênio

O uso de peróxido de hidrogênio no tratamento de efluentes tem sido bastante estudado devido ao seu eficiente caráter oxidativo e fácil manuseio. Segundo Britto e Rangel, 2008, a oxidação dos compostos fenólicos utilizando peróxido de hidrogênio é mais eficaz que o uso de oxigênio molecular como oxidante.

Inicialmente não era conhecido um valor ideal de peróxido de hidrogênio a ser acrescentado, então optou-se no primeiro teste utilizar o valor de 50 μl . Notou-se que após 20 minutos de exposição, a alíquota estava praticamente incolor, (Figura 20). O tempo de exposição foi maior, para avaliar se o tempo era um fator determinante na degradação da solução, devido ao consumo do peróxido no processo.



Figura 20: Alíquotas da corrida de degradação da amostra utilizando 1 grama de pérola, concentração 0,5 g TiO_2 , com a adição de 50 μl peróxido de hidrogênio. Da esquerda para a direita: Amostra com a solução (branco), amostra com a solução após 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min de análise, respectivamente.

Tabela 9: Leituras do espectrofotômetro UV-Vis da degradação da amostra utilizando 1 grama de pérola, concentração 0,5 g TiO_2 , com a adição de 50 μl peróxido de hidrogênio.

| Pérolas (g) | Concentração de TiO_2 | Peróxido (μL) | Temp o | Área (200 a 780 nm) | $A/A_0 \times 100$ | Eficiência de remoção (%) |
|-------------|--------------------------------|----------------------------|--------|---------------------|--------------------|---------------------------|
| 1,0 | 0,5 | 50 μl | zero | -778,202 | - | - |
| 1,0 | 0,5 | 50 μl | 10 min | -488,034 | 62,713 | 37,287 |
| 1,0 | 0,5 | 50 μl | 20 min | -346,055 | 44,468 | 55,532 |
| 1,0 | 0,5 | 50 μl | 30 min | -264,588 | 33,999 | 66,001 |
| 1,0 | 0,5 | 50 μl | 40 min | -220,729 | 28,364 | 71,636 |
| 1,0 | 0,5 | 50 μl | 50 min | -202,742 | 26,052 | 73,948 |
| 1,0 | 0,5 | 50 μl | 60 min | -193,986 | 24,927 | 75,073 |

Conforme tabela anterior pode-se observar que as degradações foram melhores até os 40 minutos, após este tempo, são pequenas as variações não sendo necessário continuar o procedimento, como também é ilustrado abaixo:

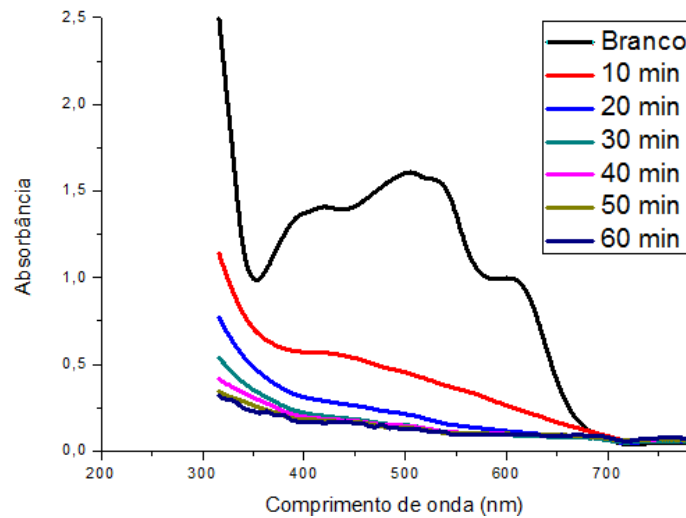


Figura 21: Acompanhamento espectrofotométrico de degradação da amostra utilizando 1 grama de pérola, concentração 0,5 g TiO₂, com a adição de 50 µl de peróxido de hidrogênio.

Pode-se observar que em 60 min, a banda característica dos grupos aromáticos, compreendida na região entre 200 e 300 nm, também é removida em uma grande proporção, o que indica uma elevada eficiência na remoção da cor (SOUZA, PERALTA-ZAMORA e ZAWADZKI, 2008)

Optou-se por reduzir a quantidade de H₂O₂ no procedimento para avaliar se era possível conseguir o mesmo resultado com menores volumes de oxidante (Figura 22).

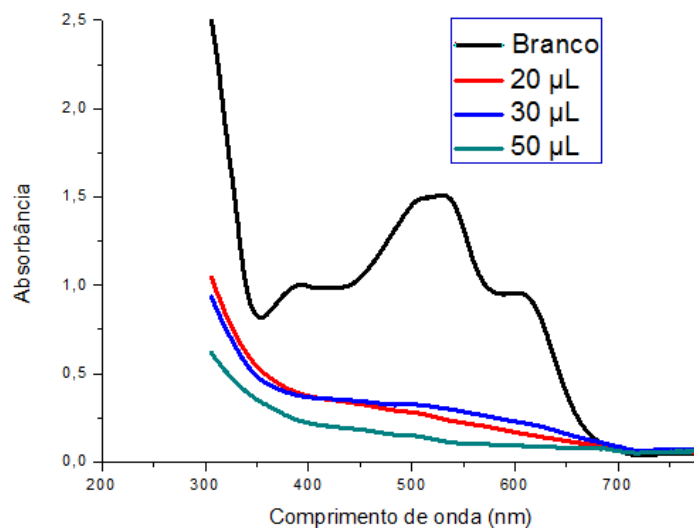


Figura 22: Comparativo das degradações com uso dos seguintes volumes 20, 30, e 50 µL após 30 minutos de corrida, utilizando 0,5 g TiO₂.

Conforme mostra gráfico os resultados de 20 e 30 μL foram semelhantes, porém as eficiências de remoção de cor foram respectivamente: 49,57% e 55,59%. Assim utilizamos as melhores condições: 3 g de pérola, 5,0 g de TiO_2 e 30 μL H_2O_2 , e tempo do processo de 40 minutos na tentativa de otimizar o processo, mas sem utilizar grandes volumes de oxidante, tendo os seguintes resultados:

Tabela 10: Leituras do espectrofotômetro UV-Vis da degradação da amostra utilizando 3 grama de pérola, concentração 5,0 g TiO_2 , com a adição de 30 μL peróxido de hidrogênio.

| Pérolas (g) | Concentração de TiO_2 | Peróxido (μL) | Tempo | Área (190 a 780 nm) | $A/A_0 \times 100$ | Eficiência de remoção (%) |
|-------------|--------------------------------|----------------------------|--------|---------------------|--------------------|---------------------------|
| 3 | 5,0 | 30 | Zero | -836,752 | - | - |
| 3 | 5,0 | 30 | 10 min | -598,049 | 71,472 | 28,528 |
| 3 | 5,0 | 30 | 20 min | -438,221 | 52,371 | 47,629 |
| 3 | 5,0 | 30 | 30 min | -245,263 | 29,311 | 70,689 |
| 3 | 5,0 | 30 | 40 min | -231,883 | 27,713 | 72,287 |



Figura 23: Alíquotas da corrida de degradação da amostra utilizando 3 gramas de pérola, concentração 5,0 g TiO_2 , com a adição de 30 μL peróxido de hidrogênio. Da esquerda para a direita: amostra com a solução (branco), amostra com a solução após 10, 20, 30 e 40 min de análise, respectivamente.

A descoloração do corante foi praticamente completa em 40 minutos de reação. Após este período de tempo não houve variações significativas na coloração da amostra, assim como nos valores da área espectral. Pode-se afirmar que, devido à radiação, a concentração do agente oxidante reduziu em função do consumo

quase total durante os primeiros 30 minutos. Recomenda-se então, que o peróxido de hidrogênio seja repostado à solução de maneira contínua ao invés de adição em doses únicas de grande concentração, uma vez que o peróxido de hidrogênio em excesso age como sequestrante de radical de hidroxila, reduzindo a eficiência do processo de remoção da cor. (Monteagudo *et al.*,2009, apud Souza, 2009).

4.3.4 Adsorção de corante a pérola e fotólise.

Como dito anteriormente em todos os ensaios houve adsorção do corante a pérola, indicando que devido ao seu caráter adsortivo, não há degradação completa do corante, e também ocorre a degradação devido a fotólise direta com ultravioleta, a qual também é um processo oxidativo avançado. Conforme mostra figura abaixo:

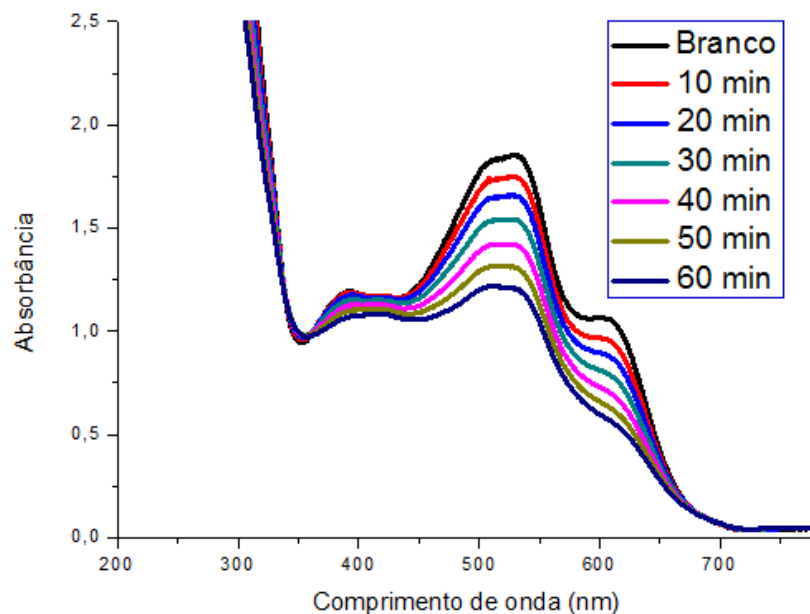


Figura 24: Acompanhamento espectrofotométrico de descoloração da amostra utilizando 1 grama de pérola, sem TiO_2 , e sem peróxido de hidrogênio.

A eficiência de remoção após 40 minutos da pérola sem dióxido de titânio foi de 31,07%, sendo superior a degradação de todas as concentrações de TiO_2 e sem peróxido de hidrogênio. Isso pode ser atribuído ao fato da concorrência pela adsorção ao polímero entre semicondutor e o corante, o qual sem o TiO_2 é adsorvido em maior quantidade, sem desconsiderar a ação da fotólise.

Segundo Chaves, 2009 o comportamento adsortivo da quitosana se deve ao alto poder hidrofílico do polímero, devido aos grupos hidroxila das unidades de

glicose, presença de grupos funcionais, alta reatividade química desses grupos e também pela flexibilidade estrutural da cadeia polimérica.

Baseando-se nisto realizou-se um ensaio sem esferas de quitosana, para avaliar somente a ação da luz UV na degradação.

Tabela 11: Leituras do espectrofotômetro UV-Vis da degradação da amostra utilizando apenas a luz UV.

| Pérolas (g) | Concentração de TiO ₂ | Peróxido (µL) | Tempo | Área (200 a 780 nm) | A/A ₀ x 100 | Eficiência de remoção (%) |
|-------------|----------------------------------|---------------|-------|---------------------|------------------------|---------------------------|
| Sem | Sem | Sem | Zero | -1116,990 | - | - |
| Sem | Sem | Sem | 10 | -1096,566 | 98,171 | 1,828 |
| Sem | Sem | Sem | 20 | -1080,591 | 96,741 | 3,259 |
| Sem | Sem | Sem | 30 | -1080,110 | 96,698 | 3,302 |
| Sem | Sem | Sem | 40 | -1039,971 | 93,105 | 6,895 |

Após 40 minutos obteve-se uma eficiência de remoção 6,895%, mostrando que a adsorção do corante a pérola é bastante significativa, porém por si só não é capaz de degradar e mineralizar os compostos do corante.

Yassumoto e colaboradores, 2009, avaliaram o processo de fotólise direta nos seguintes corantes: direct orange 34, direct yellow 86, acid orange 7 e direct red 23, e obtiveram respectivamente 5,76, 22,1, 8,35 e 3,91% de descoloração após 2 h. Tempo superior, porém com resultados próximos aos obtidos nesse estudo.

A descoloração do azocorante por este processo depende da capacidade de formação do radical hidroxila através da interação entre a radiação ultravioleta, a molécula de água e o oxigênio presente (YASSUMOTO, 2009). Em comparação com outros processos envolvendo geração de radicais hidroxila, a fotólise direta, geralmente apresenta uma eficiência mais baixa, sendo necessárias associações com outros métodos como: O₃/H₂O₂/UV, O₃/UV e H₂O₂/UV (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Souza, 2009, avaliou a degradação de corantes por processo foto-Fenton imobilizando íons férrico em pérolas de quitosana, este método se mostrou eficiente.

A etapa de reticulação foi anteriormente a adição dos íons férrico. Assim sugere-se que o dióxido de titânio em sua maioria, ficou indisponível na matriz de quitosana após a reticulação. Então a descoloração ocorreu principalmente devido a adsorção do corante a pérola.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou o estudo de uma alternativa de tratamento para efluentes têxteis através da fotocatalise heterogênea via combinação de dióxido de titânio (TiO_2) e luz UV.

De acordo com o trabalho realizado concluiu-se que:

- A eficiência de remoção de cor é diretamente proporcional à quantidade de semicondutor e quitosana presente na amostra a ser tratada. Para as maiores concentrações de TiO_2 (5,0 e 20,0 g) a porcentagem de remoção foi de 4 e 15%, respectivamente. Já o aumento na quantidade de quitosana apresentou diferença de 8% de eficiência, porém mostrou um resultado muito inferior ao esperado, pois devido à reticulação das esferas após a imobilização do semicondutor pode-se afirmar que a descoloração ocorreu principalmente devido à adsorção às pérolas de quitosana.
- Verificou-se que na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a solução apresentou descoloração total após os 20 primeiros minutos de exposição. Após 40 minutos de teste não houve variações significativas nos resultados devido ao total consumo do agente oxidante nos primeiros 30 minutos. Devido a isto se sugere que o peróxido de hidrogênio seja repostado continuamente à solução, ao invés de adições em doses únicas.
- O uso apenas de pérolas de quitosana sem adição do catalisador removeu aproximadamente 31% da coloração do efluente simulado, ou seja, apresentou melhor eficiência se comparado com os testes realizados na presença do TiO_2 . Isto implica em dizer que há competição pela adsorção ao polímero entre o semicondutor e os corantes.
- Utilizando apenas a luz UV (fotólise) no processo de degradação, houve uma remoção de cor de aproximadamente 7%, o que demonstrou a importância do uso do polímero na adsorção do corante.
- Para esse efluente especificamente, no que se refere à remoção de cor, o melhor tratamento apresentou as seguintes condições: 3 g de pérolas de quitosana na

presença de 5 g de TiO_2 e 30 μl de peróxido de hidrogênio, com uma eficiência de 72% na remoção da cor.

De um modo geral, pode-se afirmar que a fotocatalise heterogênea via combinação de luz UV e dióxido de titânio imobilizado em esferas de quitosana não apresentou a total descoloração da solução contendo uma mistura de três azocorantes, sendo necessário, portanto, a presença do peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

6 REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, Edna; ASSALIN, Márcia R.; ROSA, Maria A.; DURÁN, Nelson.. **Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na Presença de Ozônio**. Quím. Nova vol. 27, São Paulo, 2004.
- ALMEIDA, Vitor C. **Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação e Extração de Corantes Têxteis em Efluentes Industriais**. 2006. 109f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- ANTONINO, Nilton de A. **Otimização do Processo de Obtenção de Quitina e Quitosana de Exoesqueletos de Camarões Oriundos da Indústria Pesqueira Paraibana**. 2007. 89f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- ARAÚJO, Fabiana V. F.; YOKOYAMA, Lídia; TEIXEIRA, Luiz A. C. **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV**. Quím. Nova vol. 29 São Paulo, 2006.
- ASAD, S.; AMOOZEGAR, M.A.; POURBABAE, A.A.; SARBOLOUKI, M.N.; DASTGHEIB, S.M.M.. Decolorization of textile azo dyes by newly isolated halophilic and halotolerant bacteria. **Bioresource Technology**, v.98, p.2082–2088, 2007.
- BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. 2. ed. São Paulo: Artmed, 2002.
- BARCELLOS, Ivonete O.; SOUZA, Antônio C.; SELKE, Anna E.. Incorporação de lodo industrial em compósitos de resina poliéster. **Polímeros**, São Carlos, v.19, n.2, abr./jun. 2009.
- BARRETO, Wagner J.; BERNARDINO, Nathalia D.; AFONSO, Renata; DOI, Suely M.; O.. **Biodegradação de uma mistura de corantes têxteis usando o fungo *Ganoderma sp*: um estudo cinético**. Quím. Nova vol. 34, 568-572, 2011.
- BELTRAME, Leocádia T. C.. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2000.
- BEPPU, Marisa M.; ARRUDA, Eduardo J.; SANTANA, Cesar C. Síntese e Caracterização de Estruturas Densas e Porosas de Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.9, n.4, out./dez. 1999
- BERNARDES, *et. AL*. **Materiais SiO₂ – TiO₂ para a degradação fotocatalítica de diuron**. Quím. Nova vol.34, São Paulo, 2011.

BERTAZZOLI, Rodnei; PELEGRINI, Ronaldo. **Descoloração e Degradação de Poluentes Orgânicos em Soluções Aquosas através do Processo Fotoeletroquímico**. Quím. Nova vol. 25, São Paulo, 2002.

BRITTO, Jaidles M.; RANGEL, Maria C.. **Processos Avançados de Oxidação de Compostos Fenólicos em Efluentes Industriais**. Quím. Nova, vol. 31, 114-122, 2008.

BUTH, Daniel F.. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado**. Dissertação de mestrado. Porto Alegre, 2009.

CERVANTES, Thiago N. M.; ZAIA, Dimas A. M.; SANTANA, Henrique. **Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos**. Quím. Nova, vol. 32, Nº 9, 2423 – 2428, 2009.

CHAVES, J. A. P. Adsorção de Corantes Têxteis sobre Quitosana: Condições, Modelagem e Otimização. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.

CICCOTTI, Larissa. **Proposta de Experimento didático para a disciplina QFL 3201**. Universidade de São Paulo – Instituto de Química, São Paulo, 2010.

CLAUSEN, Débora N.; TAKASHIMA, Keiko.. **Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água**. Quím. Nova vol. 30, nº 8, São Paulo, 2007.

DALLAGO, Rogério M.; SMANIOTTO, Alessandra.; OLIVEIRA, Luiz C. A.. **Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso**. Quím. Nova vol. 28, Nº 3, 433-437, 2005.

DIAS, Francisco S.; QUEIROZ, Danilo C.; NASCIMENTO, Ronado F.; LIMA, Maria B.. **Um Sistema Simples para a Preparação de Microesferas de Quitosana**. Quím. Nova vol. 31, São Paulo, 2008.

Disponibilidade e Demanda dos Recursos Hídricos – Cadernos de Recursos Hídricos, ANA. mai. 2005.

ESTEVEES, Francisco A. **Fundamentos de Limnologia** 2.ed. Rio de Janeiro : Interciência, 1998.

FARIA, Noemia. **A avaliação da toxicidade em efluentes gerados no laboratório de anatomia da FURB**. Instituto de pesquisas ambientais/ Universidade Regional de Blumenau – FURB. 2006.

FERREIRA, Ivete V. L.; DANIEL, Luiz A.. **Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário**. Eng. Sanit. Ambient. vol.9 no.4 Rio de Janeiro Oct./Dec. 2004

FLORES, Rubia G.. **Aplicação dos Processos Oxidativos Avançados Homogêneos e Heterogêneos na Degradação de Efluentes de Curtume.**(Dissertação de Mestrado), Santa Maria, RS, 2008.

FRANCISCON, Elisangela; ZILLE, Andrea; DIAS, Fabio G.; REGAGNIN, Cristiano M.; DURRANT, Lúcia R.; CAVACO, Artur P.. Biodegradation of textile azo dyes by a facultative *Staphylococcus arlettae* strain VN-11 using a sequential microaerophilic/aerobic process. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.63, p.280–288, 2009.

GOUVÊA, Carlos A. K.; WYPYCH, Fernando; MORAES, Sandra G.; DURÁN, Nelson; NAGATA, Noemi; PERALTA-ZAMORA, Patricio. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. **Chemosphere**, v.40, p.433-440, 2000.

GOUVÊA, Carlos A. K.. **Remediação de efluentes derivados da indústria têxtil e papeleira utilizando fotocatalise heterogênea. Desenvolvimento, caracterização e otimização de fotocatalisadores.** 2000. 196f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

GRIFFITHS, J. *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes.* 1 ed. Oxford. 1984. p. 30.

GUARATINI, Claudia C. I.; ZANONI, Maria V. B.. Corantes Têxteis. **Quím. Nova**, São Paulo, v.23, n.1, jan./fev. 2000.

HASSEMER, Maria E. N.; SENS, Maurício L.. **Tratamento do Efluente de uma Indústria Têxtil. Processo Físico-Químico com Ozônio e Coagulação/Floculação.** Engenharia Sanitária e Ambiental vol. 7- Nº 1 – jan/mar 2002 e Nº 2 – abr/jun 2002.

IAP – Instituto Ambiental do Paraná. **Manual de Métodos para Avaliação da Toxicidade**, Curitiba, 1997.

JANUS, M.; CHOINA, J.; MORAWSKI, A. W.. Azo dyes decomposition on new nitrogen-modified anatase TiO₂ with high adsorptivity. **Journal of Hazardous Materials**, v.166, n.1, p. 1-5, jul. 2009.

KHATAEE, A. R.; PONS, M. N.; ZAHRAA, O. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. **Journal of Hazardous Materials**, 2009.

KUNZ, Airton; PERALTA-ZAMORA, Patricio; MORAES, Sandra G. M.; DURÁN, Nelson. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Quím. Nova**, São Paulo, v.25, n.1, jan./fev. 2002.

LEGRINI, O; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M.. Photochemical processes for water treatment. **Chem. Rev.**, v.93, p.671-698, 1993.

LI, Qiang; SU, Haijia; TAN, Tianwei. Synthesis of ion-imprinted chitosan-TiO₂ adsorbent and its multi-functional performances. **Biochemical Engineering Journal**, v.38, jul. 2007.

LIMA, Lidia; PERALTA-ZAMORA, Patricio; SALES, Lucia H. M. **Avaliação do Processo Fotoeletroquímico na Degradação de Corantes Reativos**. 2002. VI *Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Vitória – ES. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/sibesa6/ccxxix.pdf> > Acesso em 30 de Setembro de 2010.

LIMA, Ilauro S.; RIBEIRO, Emerson S.; AIROLDI, Cláudio.. **O Emprego de Quitosana Quimicamente Modificada com Anidrido Succínico na Adsorção de Azul de Metileno**. *Quím. Nova* vol. 29, 501-506, 2006.

MACEDO, Jeremias de S.; COSTA JÚNIOR, Nivan B. C.; ALMEIDA, Luis E.; VIEIRA, Eunice F. da S.; CESTARI, Antonio R.; GIMENEZ, Iara de F.; CARREÑO, Neftali L. V.; BARRETO, Ledjane S. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.298, p.515–522, 2006.

MACÊDO, Marcelo A.; SILVA, M. N. B.; CESTARI, Antonio R.; VIEIRA, Eunice F.S., SASAKI, José M.; GOES, Júlio C.; AGUIAR, ALBINO J.. Chitosan-based ferrimagnetic membrane. **Physica B**, v.354, p. 171–173, 2004.

MARENGO, José A.; *Água e Mudanças Climáticas*. **Estudos Avançados**, São Paulo, v.22, n.63, 2008.

MARTINS, Gerusa B. H.. **Práticas Limpas Aplicadas às Indústrias Têxteis de Santa Catarina**. 1997. 126f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

NGAH, W.S.; GHANI, S.; KAMARI, A.. Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. **Bioresource Technology**, v.96, p. 443–450, 2005.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v.21, n. 1, p.69-72, jan./fev. 1998.

OGA, Seize; CAMARGO, Márcia M. A.; BATISTUZZO, José A. O.. **Fundamentos de Toxicologia**. 3a Edição, 2008.

OLIVEIRA, Gisele, A. R. **Comparação da eficiência do tratamento por fotoeletrocatalise em relação à Cloração Química Convencional na Redução da Mutagenicidade de Azocorantes Empregando o Ensaio de Micronúcleos**. 2010, 76f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2010.

PASCOAL, Salomão A.; LIMA, Carlos A. P.; SOUSA, José T.; LIMA, Geralda G. C.; VIEIRA, Fernando F.. **Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento**

fotocatalítico de efluentes de curtume. Quím. Nova, vol. 30, Nº 5, 1082-1087, 2007.

PERALTA-ZAMORA, Patricio; ESPOSITO, Elisa; REYES, J.; DURÁN, Nelson. Remediação de Efluentes derivados da Indústria de Papel e Celulose. Tratamento Biológico e Fotocatalítico. **Quím. Nova**, v.20, n.2, 1997.

PERALTA-ZAMORA, Patricio; MORAES, Sandra G.; PELEGRINI, Ronaldo; FREIRE, Mariwalde; REYES, Juan; MANSILLA, Héctor; DURÁN, Nelson. Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere.**, v.36, n.9, p.2119-2133, 1998.

PÔRTO, Luiz C. S.; ISAAC, Ricardo L.; PORRAS, Álvaro C.. **Remoção de cor de efluente têxtil através do sistema de lodos ativados em batelada com adição de carvão ativado em pó.** México, 2002.

RAO, K. V. S.; RACHEL, A.; SUBRAHMANYAM, M.; BOULE, P.. Immobilization of TiO₂ on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.46, p.77–85, 2003.

RIBEIRO, Caio C.; **Avaliação e Identificação da Toxicidade Aguda e Crônica do Ligth–Stick, Sinalizador utilizado em pesca de espinhel, através de ensaios com diferentes organismos marinhos.** Santos, 2010.

SAKKAYAWONG, Niramol; THIRAVETYAN, Paitip; NAKBANPOTE, Woranan. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.286, p. 36–42, 2005.

SALGADO, Bruno C. B.; NOGUEIRA, Maria I. C.; RODRIGUES, Kelly A.; SAMPAIO, Glória M. M. S.; BUARQUE, Hugo L. B.; ARAÚJO, RINALDO S. **Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂).** Eng Sanit Ambient. v.14 n.1,P. 1-8, jan/mar 2009.

SHAUL, G.M.; DEMPSEY, C.R.; DOSTAL, K.A. Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. **Chemosphere**, v. 2, p. 107-119, 1991.

Sigma-Aldrich. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>. Acesso em: 29 out. 2011.

SOTTORIVA, Patrícia R. S.. **Degradação de Corantes Reativos Utilizando-se Processos Oxidativos Avançados.** 2002. 104f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

SOUZA, Cláudio R. L.; PERALTA-ZAMORA, Patricio.. **Degradação de Corantes Reativos pelo Sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio.** Quím. Nova, vol. 28, Nº2, 226-228, 2005.

SOUZA, Kely V. **Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais.** 2009. 167f. Tese (Doutorado em Química Orgânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SOUZA, Kely V.; PERALTA-ZAMORA, Patrício; ZAWADZKI, Sônia F.. **Imobilização de Ferro (III) em Matriz de Alginato e sua Utilização na Degradação de Corantes Têxteis por Processos Fenton.** Quím. Nova, vol.31, nº 5, 1145-1149, 2008.

Teixeira, Cláudia P. A. B.; Jardim, Wilson F. **Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos.** Caderno Temático. p.485, 2004.

TUNDISE, José G. Recursos Hídricos - O Futuro dos Recursos. **MultiCiência**, v.1, out. 2003.

VENTURA, Bruna de C. **Investigação da Mutagenicidade do Azocorante Comercial bdcp (Black Dye Commercial Product), antes e após Tratamento Microbiano, Utilizando o Sistema Teste de *Allium cepa*,** 2009. 196f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas). Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2009.

XU, Hayan; HEINZE, Thomas M.; PAINE, Donald D.; CERNIGLIA, Carl E.; CHEN, Huizhong. Sudan azo dyes and Para Red degradation by prevalent bacteria of the human gastrointestinal tract. **Journal Anaerobe**, v.16, n.2, p.114-119, abr. 2010.

YASSUMOTO, L.; MONEZI, N. M.; TAKASHIMA, K. Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H₂O₂. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 30, n. 2, p. 117-124, jul./dez. 2009.

ZAINAL, Zulkarnain; HUI, Lee K.; HUSSEIN, Mohd Z.; ABDULLAH, Abdul H.; HAMADNEH, Imad R.. Characterization of TiO₂ –Chitosan/Glass photocatalyst for the removal of a monoazo dye via photodegradation–adsorption process. **Journal of Hazardous Materials**, v.164, p.138–145, 2009.